

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

10/059,133  
Kawai et al.  
1/31/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 2月 9日

出願番号

Application Number:

特願2001-033102

[ST.10/C]:

[JP2001-033102]

出願人

Applicant(s):

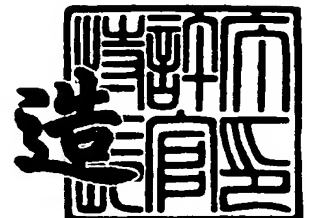
東芝セラミックス株式会社



2002年 2月 8日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2002-3005430

【書類名】 特許願

【整理番号】 PTC0058

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C04B 38/00

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県秦野市曾屋 3 0 東芝セラミックス株式会社  
                          秦野事業所 開発研究所内

    【氏名】 河合 和秀

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県秦野市曾屋 3 0 東芝セラミックス株式会社  
                          秦野事業所 開発研究所内

    【氏名】 島井 駿蔵

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県秦野市曾屋 3 0 東芝セラミックス株式会社  
                          秦野事業所 開発研究所内

    【氏名】 高橋 真人

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県秦野市曾屋 3 0 東芝セラミックス株式会社  
                          秦野事業所 開発研究所内

    【氏名】 設楽 広明

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県秦野市曾屋 3 0 東芝セラミックス株式会社  
                          秦野事業所 開発研究所内

    【氏名】 徳岳 文夫

【特許出願人】

    【識別番号】 000221122

    【氏名又は名称】 東芝セラミックス株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100088487

【弁理士】

【氏名又は名称】 松山 允之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 087469

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 表面に微細な突起を形成させたセラミックス部材、及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 純度が 95 重量%以上の緻密質セラミックス基材の表面またはその近傍を構成する結晶粒子の表面に、その結晶粒子径よりも小さい径の複数の突起部が形成されていることを特徴とするセラミックス部材。

【請求項 2】 純度が 95 重量%以上で、理論密度の 90%を超える緻密質セラミックス基材の表面を酸性エッチング液中で侵食処理することにより、基材の表面またはその近傍に存在するセラミックス粒子の表面に複数の突起状部分を形成することを特徴とするセラミックス部材の製造方法。

【請求項 3】 酸性エッチング液を 100℃以上に加熱し、かつ 0.1 MPa 以上に加圧して緻密質セラミックス基材を酸性エッチング処理することを特徴とする請求項 2 記載のセラミックス部材の製造方法。

【請求項 4】 酸性エッチング液が硫酸またはその水溶液、もしくはリン酸またはその水溶液であることを特徴とする請求項 2、または 3 記載のセラミックス部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は表面の形態を制御したセラミックス部材およびその製造方法に係り、さらに詳しくは異種物質が付着・接着しやすいように表面に微細な突起状の部分を形成したセラミックス部材、およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

たとえば半導体デバイスの製造プロセスのうち、PVDやCVDのような成膜工程、あるいは腐食性ガスを使用するエッチング工程で、一般的に、微細加工の工程が構成されている。そして、製造プロセスに占める割合は、半導体デバイス

の加工度の微細化、複雑化に伴って増加傾向にある。なお、上記成膜工程やエッチング工程などは、真空あるいはプラズマ雰囲気、高温というような厳しい条件で行われるため、プラズマに曝される処理容器としては、耐食性を有するセラミックス材料が使用されている。

#### 【 0 0 0 3 】

図 5 は、ヘリコン波プラズマエッチング装置の概略構成を示す断面図である。図 5 において、1 はエッチングガス供給口 2 および真空排気口 3 を有するエッチング処理室であり、その処理室 1 の外周部にはアンテナ 4、電磁石 5 および永久磁石 6 が設置されている。また、前記処理室 1 内には、被処理体となる半導体ウエハー 7 を支持する下部電極 8 が配置されている。さらに、前記アンテナ 4 は、第 1 のマッチングネットワーク 9 を介して第 1 の高周波電源 1 0 に接続し、下部電極 8 は、第 2 のマッチングネットワーク 1 1 を介して第 2 の高周波電源 1 2 に接続している。

#### 【 0 0 0 4 】

そして、このエッチング装置によるエッチング加工は、次のように行われる。すなわち、下部電極 8 面に半導体ウエハー 7 をセットし、エッチング処理室 1 内を真空化した後に、エッチングガス供給口 2 からエッチングガスを供給する。その後、アンテナ 4 および下部電極 8 に、対応するマッチングネットワーク 9、1 1 を介して第 1 の高周波電源 1 0、1 2 から、たとえば周波数 1 3. 5 6 M H z の高周波電流を流す。一方、電磁石 5 に所要の電流を流して磁界を発生させることにより、エッチング処理室 1 内に高密度のプラズマを発生させる。そして、このプラズマエネルギーによって、エッチングガスを原子状態に分解し、半導体ウエハー 7 面に形成された膜のエッチング加工が行われる。

#### 【 0 0 0 5 】

ところで、この種の製造装置では、エッチングガスとして、たとえば四塩化炭素 ( $\text{CCl}_4$ )、塩化ホウ素 ( $\text{BCl}_3$ ) などの塩素系ガス、もしくはフッ化炭素 ( $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}_4\text{F}_8$ )、フッ化窒素 ( $\text{NF}_3$ )、フッ化硫黄 ( $\text{SF}_6$ ) などのフッ素系ガスを使用する。したがって、エッチング処理室 1 の内壁面など、腐食性ガス雰囲気下でプラズマに曝される構成部材については、耐プラズマ性が要求

される所以である。

【 0 0 0 6 】

上記耐プラズマ性を要求される構成部材として、たとえば周期律表第 2 A 族、第 3 A 族のうち少なくとも 1 種を含む化合物を主体とし、表面粗さ (R a)  $1 \mu\text{m}$  以下、気孔率 3 % 以下のセラミックス焼結体 (特開平 1 0 - 4 5 4 6 1 号公報) が知られている。また、プラズマに曝される表面を気孔率が 3 % 以下のイットリウムアルミニウムガーネット焼結体で形成するとともに、表面を中心線平均粗さ (R a)  $1 \mu\text{m}$  以下としたセラミックス焼結体 (特開平 1 0 - 2 3 6 8 7 1 号公報) が提案されている。なお、耐プラズマ性部材は、使用箇所が真空系、高温度下などであるため、雰囲気が悪影響を与えないことなども重要で、たとえばガス放出性などは不具合に作用する。ここで、ガスの吸着は部材表面におけるガス分子の吸着であり、また、ガス吸着量は表面積に比例するので、ガス放出性を考慮すると平坦面状態が望ましいことになる。

【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、上記プラズマエネルギーを利用する成膜手段やエッチング手段においては、次のような問題がある。たとえば成膜過程で、被成膜面だけでなく、プラズマに曝される処理室内壁面や被成膜基体を支持する支持体面などにも、成膜成分粒子が付随的に付着・堆積して成膜する。そして、これら処理室内壁面や支持体面などに付着・堆積した成膜成分の一部が、前記付着面から剥離ないし離脱して、小さな粒子 (パーティクル) が被成膜面に付着する現象がある。

【 0 0 0 8 】

ここで、処理室内壁面などから離脱した小さな粒子 (パーティクル) の再付着は、たとえば形成中の回路パターンなど成膜の遮断や品質低下などとなって、成膜製品の信頼性ないし歩留まり低下を招来する。このパーティクル離脱防止能を付与するため、処理室内壁面などを構成する耐プラズマ性部材の表面を粗面化する方法が提案されている (特開 2 0 0 0 - 1 9 1 3 7 0 号公報)。すなわち、ブラスト処理によって、表面粗さ (R a) が  $1 \mu\text{m}$  を超えるように表面を粗面化し、付着・堆積する膜との物理的な結合を強めて剥離し難くする (アンカー効果の

付与) 手段が知られている。

【 0 0 0 9 】

しかしながら、上記ブラスト処理による粗面化手段では、ガス放出性の問題を抱える一方、十分なアンカー効果を付与できず、依然としてパーティクル離脱の問題が残されている。すなわち、上記粗面化手段による粗面は、溝状もしくは波状の表面積が大幅に拡大化する凹凸面であり、外側に向かって広開する形状（断面V字形）を呈しているため、アンカー効果を示すとはいえ、そのアンカー効果が不十分であり、パーティクル離脱防止機能の向上・改善が望まれている。また、上記凹凸面化による表面積の拡大化、及びブラスト処理によって生じる微細な傷の存在による表面積の拡大化は、処理室内でのガス吸着、吸着したガスの離脱・放出に作用するため、成膜などに悪影響を及ぼす恐れもある。さらに、ブラスト処理により剥落寸前までダメージを受けている表面は、使用時の温度変化により剥離し、セラミックス部材表面自身がパーティクルの原因となる不具合がある。

【 0 0 1 0 】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、ガス放出性が抑制・防止されながら、一方では、表面に付着・堆積する異種物に対してすぐれたアンカー効果を呈する表面に微細な突起状部分を形成させたセラミックス部材、およびその製造方法の提供を目的とする。

【 0 0 1 1 】

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 2 】

請求項1の発明は、純度が95重量%以上の緻密質セラミックス基材の表面またはその近傍を構成するセラミックス結晶粒子の表面に、その結晶粒子径よりも小さい径の複数の突起部が形成されていることを特徴とするセラミックス部材である。

【 0 0 1 3 】

請求項2の発明は、純度が95重量%以上で理論密度の90%を越える緻密質セラミックス基材の表面を酸性エッチング液中で侵食処理することにより、基材

の表面またはその近傍に存在するセラミックス粒子の表面に複数の突起状部分を形成することを特徴とするセラミックス部材の製造方法である。

## 【0014】

請求項3の発明は、請求項2記載の酸性エッチング液による侵食処理で結晶粒子の表面に複数の突起状部分を形成するセラミックス部材の製造方法において、酸性エッチング液を100℃以上でかつ0.1MPa以上に加熱、加圧することを特徴とする。

## 【0015】

請求項4の発明は、請求項2または3記載のエッチング処理において、酸性エッチング液として硫酸またはその水溶液もしくはリン酸またはその水溶液を用いることを特徴とする。

## 【0016】

## 【発明の実施の形態】

請求項1ないし4の発明において、緻密質セラミックス（基材）としては、たとえばアルミナを用いることができる。なお緻密質セラミックスは純度が95重量%以上、好ましくは99重量%以上である。つまり、純度が95重量%未満であると、表面を酸性エッチング液中で処理したとき、粒界の侵食が優先的に生じ、所要の結晶粒子の表面に突起状の部分を複数持つ構造を形成できないためである。

## 【0017】

請求項3ないし4の発明において、エッチング処理にあたりエッチング液を100℃以上に加熱、および0.1MPa以上に加圧することによって、前記結晶表面に複数の突起状部分を形成する処理が、より容易ないし確実に進行し、歩留まりよく、かつ量産的な結晶粒子の表面に複数の突起状の部分を持つセラミックス部材を提供できる。かかるエッチング処理においてより好ましい加圧条件は、0.2MPa以上である。

つまり、温度が100℃未満、または圧力が0.1MPa未満では、エッチング液の侵食作用が弱く、所要の表面を形成できないためである。

ここで、酸性エッチング液としては、一般的に硫酸またはその水溶液もしくは



リン酸またはその水溶液である。なお、酸性エッチング液の加熱温度の上限は、硫酸などの熱分解が起こらない範囲内に設定される。

## 【 0 0 1 8 】

請求項 1 ないし 4 の発明では、セラミックス基材表面を構成する結晶粒子の表面にその結晶粒子よりも小さい複数の突起状の部分が存在する、すなわち、セラミック基材表面には微細な突起状の部分がセラミックス基材表面を構成する結晶粒子の数よりも多数存在し、またその方向は結晶粒子の方向に応じた色々な方向を向いている。このセラミックス基材の表面に一旦付着した膜状などの異種物質は突起状の部分によって保持されるために容易に離脱・飛散しない状態が維持される。したがって、たとえば、蒸着やスパッタリングなどの処理において、処理室内壁面などに付着・堆積した成膜成分膜の部分的な離脱・飛散に起因する不都合・不具合を回避することができる。

またセラミックス基材の表面またはその近傍は化学的に平滑に侵食されているため、サンドブラスト処理など物理的な表面粗面化処理を受けて表層部分に微細なきれつや傷を持つ場合に比べてガスの吸着が少ないため、処理容器内壁材として使用した場合のガス放出性が抑制され、信頼性の高いセラミックス部材を提供できる。また、セラミックスとしては、アルミナが最も理想的なエッチングが可能で好ましい。

## 【 0 0 1 9 】

請求項 1 ないし 4 の発明において、上記特定の形状を有する構造体が生成する理由は必ずしも明確になっていないが、次のような理由ないしは現象によって特定の構造を有することとなっているものと考えられる。

## 【 0 0 2 0 】

第 1 に、多結晶セラミックス（焼結体）は、粒子同士が粒界を介して接合・一体化した微細構造をなしており、一般的に、結晶粒子内部に比べて結晶粒子間に偏析する不純物の存在量が多い粒界部の方が侵食されやすい。しかしながら、その理由・作用は明確ではないが、多結晶セラミックスの構成成分の純度が、95 重量%以上、より好ましくは 99 重量%以上の場合、粒子自体の侵食速度と粒子間（粒界）の侵食速度の差が小さくなって、ほとんど同時的な侵食が進行する。

## 【0021】

第2に、上記侵食は、粒子自体および粒界の差別なくほぼ同時に行われる。さらに加熱・加圧したエッチング液の使用など、エッチング条件をより厳しく設定すると、この現象はさらに顕著になる。

## 【0022】

第3に、セラミックス粒子がエッチング液と反応して侵食される場合、反応生成物が生成するが、それはエッチング液中での溶解度を上回る量になると微小な結晶子としてセラミックス結晶粒子の表面に析出する。反応生成物の結晶はエッチング液によるセラミックス粒子の侵食を遮るので、セラミックス結晶粒子の表面には反応生成物の析出部分を頂点とする突起状の部分が形成される。

セラミックスと酸性エッチング液の反応生成物を析出させる上で、酸性エッチング液の濃度は、重要な因子になる。エッチング液の濃度が低いと、反応生成物がエッチング液中に溶解してしまい、結晶として析出しにくくなるためである。エッチング液の濃度の下限は反応量、反応速度、セラミックスとエッチング液の量比、エッチング温度などを考慮して決定できるが、実際にはエッチング場所と反応生成物の析出場所が非常に近接していることなどからエッチング液中の濃度むらが生ずるために理論的に算出するよりも低いエッチング液濃度でも反応生成物の析出が起こりうる。したがってエッチング液の濃度を一義的に決定することは困難で、実際には実験的に反応生成物の結晶が析出する濃度を決定すればよい。たとえば、セラミックスがアルミナでありエッチング液が硫酸の場合、濃度は90重量%以上であることが好ましく、95重量%以上であればより好ましい。たとえば、セラミックスがアルミナでありエッチング液がリン酸の場合、濃度は80重量%であることが好ましく、85重量%以上であればより好ましい。ただし、エッチング液に反応生成物またはその化合物を予め溶解または混入しておくことで、上記の濃度はより低い濃度であってもその目的を達成することはできる。

## 【0023】

第4に、突起状の部分が形成される上で、突起の長さ方向の侵食速度が突起の直径方向の侵食速度よりも大きいことも重要な因子である。セラミックスの結晶

は一般に結晶方位によって侵食速度が異なるので、特に上記第2に記載したような厳しい侵食条件の下では、突起状の部分が侵食速度の速い方向を向いて形成される。セラミックス（基材）の表面は多数の結晶粒子で構成されているが、それぞれの結晶粒子は異なる方位を持って存在する。したがって、結晶の表面に形成された突起状の部分は結晶粒子ごとに色々な方向を向いている。

## 【0024】

第5に、突起状の部分が形成される上で、セラミックス基材の表面状態は突起状の形態を左右する要因と成り得る。すなわち、侵食速度の大きさが突起状の形態を左右するが、セラミックス基材の表面が侵食されやすい状態か、より侵食され難い状態かによって同一のエッチング液、温度、圧力条件で侵食を行っても、異なる形態を呈する。

たとえば、研削加工などを施したセラミックスの表面には微細な加工傷などを伴うので侵食を受けやすく、相対的に柱状に近い突起状の形態を呈しやすい。一方焼結したままのセラミック表面などは加工面などに比べて侵食され難いので、よりなだらかな山形などの形態を呈しやすい。

## 【0025】

## 【実施例】

以下、図面に代わる電子顕微鏡写真を参照して実施例を説明する。

## 【0026】

純度99.5重量%、かさ密度 $3.97\text{ g/cm}^3$ 、平均粒子径 $40\text{ }\mu\text{m}$ のアルミナセラミックス板を用意する。一方、硫酸濃度96重量%の硫酸を酸性エッチング液として用意する。次いで、アルミナセラミックス板を酸性エッチング液中に浸漬し、所定の時間、所定の圧力下で処理を行って、結晶粒子の表面にその結晶粒子よりも小さい突起状の部分を形成させた。なお、エッチング処理に当たっては、表1に示すように、エッチング液の温度を $50\sim 100^{\circ}\text{C}$ に維持し、また、エッチング液に $0.1\sim 10\text{ MPa}$ の圧力を加え、エッチング液の温度、圧力を考慮したエッチング時間を設定した。

## 【0027】

【表 1】

セラミックス 基材の表面	エッチング液 温度 (℃)	エッチング液 圧力 (MP a)	エッチング 時間 (h)	突起状部分の 形成効果 *
研削加工面	5 0	1 0	5 0	△
研削加工面	1 0 0	0. 1	2 0	△
研削加工面	1 0 0	0. 2	2 0	○
研削加工面	1 0 0	3	1 0	○
研削加工面	1 0 0	1 0	1 0	○
研削加工面	2 0 0	0. 1	1 0	○
研削加工面	2 0 0	0. 2	1 0	○
研削加工面	2 0 0	1	1 0	○
研削加工面	2 0 0	3	1 0	○
研削加工面	2 3 0	0. 1	1 0	○
研削加工面	2 3 0	0. 2	1 0	○
研削加工面	2 3 0	1	1 0	○
焼結面	2 3 0	1	1 0	○
研削加工面	2 3 0	3	1 0	○

\* △ : 効果 小, ○ : 効果 大

## 【 0 0 2 8 】

上記エッチング処理したアルミナセラミックス板の表面を電子顕微鏡で観察評価したところ、本発明の条件では、セラミックス基材の表面を構成する結晶粒子の表面に、結晶粒子よりも小さい複数の突起状の部分を持つセラミックスであった。

この電子顕微鏡写真を、図 1、図 2、図 3 ないし図 4 に示す。なお、図 1 及び図 2 は表面を研削加工したアルミナセラミックスの表面をエッチング液温度 2 3 0 ℃、圧力 1 MP a で処理した場合であり、図 1 は倍率 1 0 0 0 倍で撮影したも

のであり、図2は倍率5000倍で撮影したものである。さらに、図3及び図4は表面が焼結面のアルミナセラミックスをエッチング液温度230℃、圧力1MPaで処理した場合であり、図3は倍率350倍で撮影したものであり、図4は倍率1000倍で撮影したものである。何れも、形態は若干異なるが、大部分の結晶粒子の表面に複数の突起状の部分を持つもので、突起状部分は基材の結晶粒子と構造的に一体であった。

#### 【0029】

また、上記表面に微細な突起部を有するアルミナセラミックスで、プラズマCVD装置の処理室を構成し、成膜時における処理室系への影響（ガス放出）、成膜成分粒子の付着・離脱の状況を評価したところ、正常な操作が可能であった。つまり、成膜条件への影響もなく、処理室壁面などに付随的に付着した成膜成分粒子の離脱・剥離も認められず、すぐれたアンカー効果を有し、正常な成膜を持続できることを確認した。

#### 【0030】

なお、上記ではエッチング液として硫酸を使用した但、リン酸またはその水溶液であってもよい。つまり、濃度やエッチング性能などを考慮して、エッチング液温度および圧力、エッチング時間などを適宜選択すれば、同様に結晶粒子表面にそれよりも小さい複数の突起状の部分を持つアルミナセラミックスを得ることができる。

#### 【0031】

##### 【発明の効果】

請求項1ないし4の発明によれば、セラミック基材の表面が、色々な方向を向いた多数の微細な突起状の部分を持つ構造をとっている。この表面に一旦付着した異種物質の膜類などは、突起状部分との結合によって離脱し難い状態に保たれる。したがって、本発明のセラミックスを成膜容器などの処理室内壁面などの構成部材として使用すれば、歩留まりがよく、信頼性の高い成膜処理などが可能になる。

#### 【0032】

また、請求項3ないし4の発明によれば、すぐれたアンカー効果を有するだけ

でなく、ガス放出特性も抑制されて、信頼性の高い処理が可能な成膜処理装置などに使用するセラミックス構造部材を歩留まりよく、かつ量産的に提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の実施例に係るセラミックス部材であって、表面を研削加工したセラミックス基材から製造された部材の電子顕微鏡写真である。

【図 2】

本発明の実施例に係るセラミックス部材であって、表面を研削加工したセラミックス基材から製造された部材の電子顕微鏡写真であり、図 1 とは異なる倍率で撮影したものである。

【図 3】

本発明の実施例に係るセラミックス部材であって、表面が焼結面であるセラミックス基材から製造された部材の電子顕微鏡写真である。

【図 4】

本発明の実施例に係るセラミックス部材であって、表面が焼結面であるセラミックス基材から製造された部材の電子顕微鏡写真であり、図 1 とは異なる倍率で撮影したものである。

【図 5】

プラズマエッチング装置の概略構成例を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 ……エッチング処理室
- 2 ……エッチングガス供給口
- 3 ……真空排気口
- 4 ……アンテナ
- 5 ……電磁石
- 6 ……永久磁石
- 7 ……半導体ウエハー

8 …… 下部電極

9、11 …… マッチングネットワーク

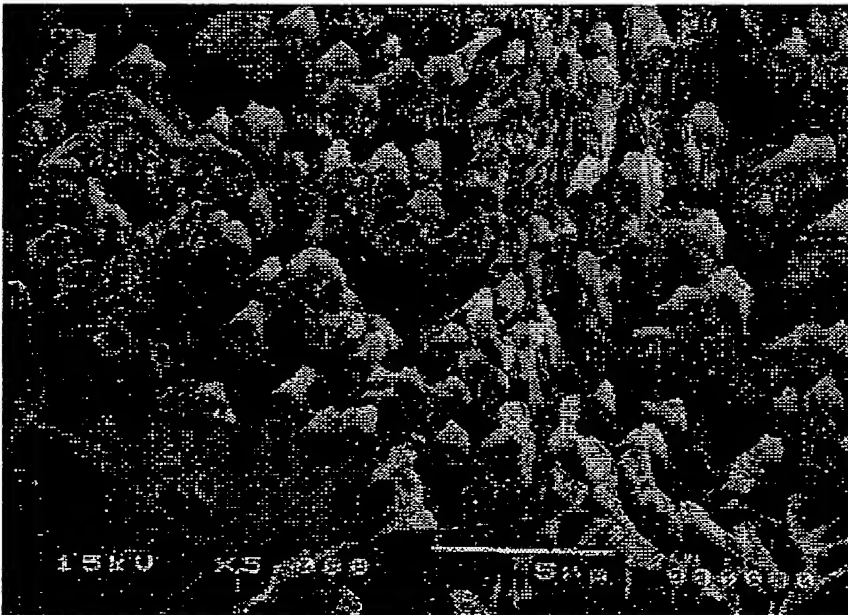
10、12 …… 高周波電源

【書類名】 図面

【図1】

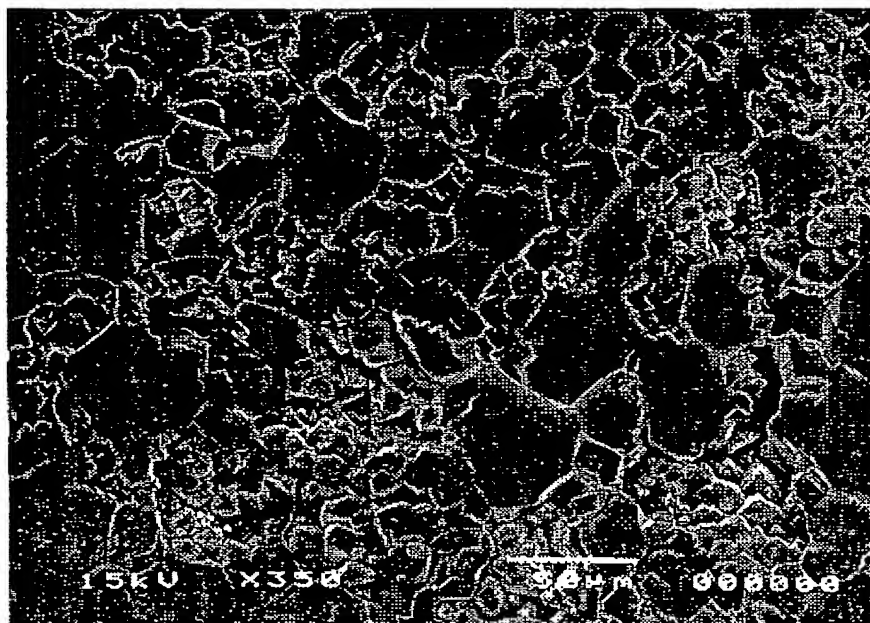


【図2】

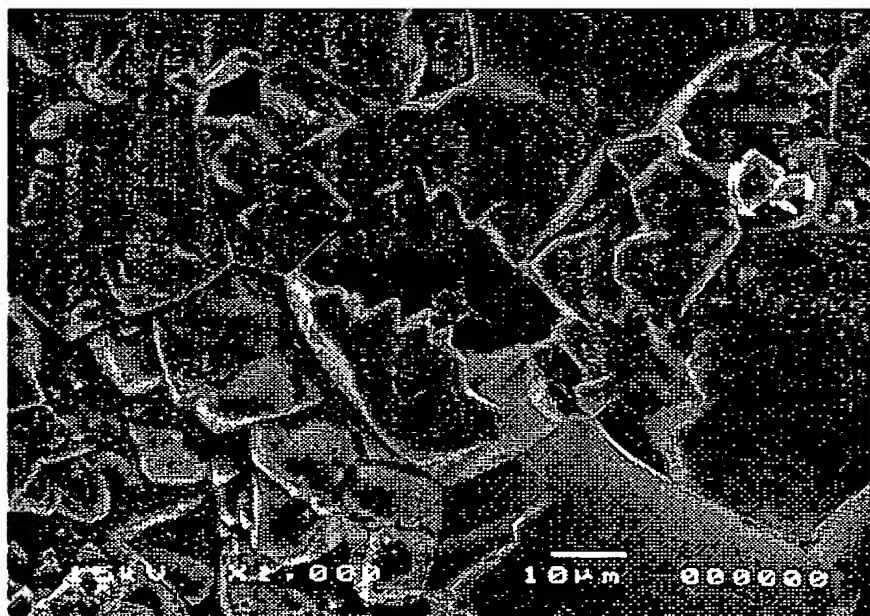




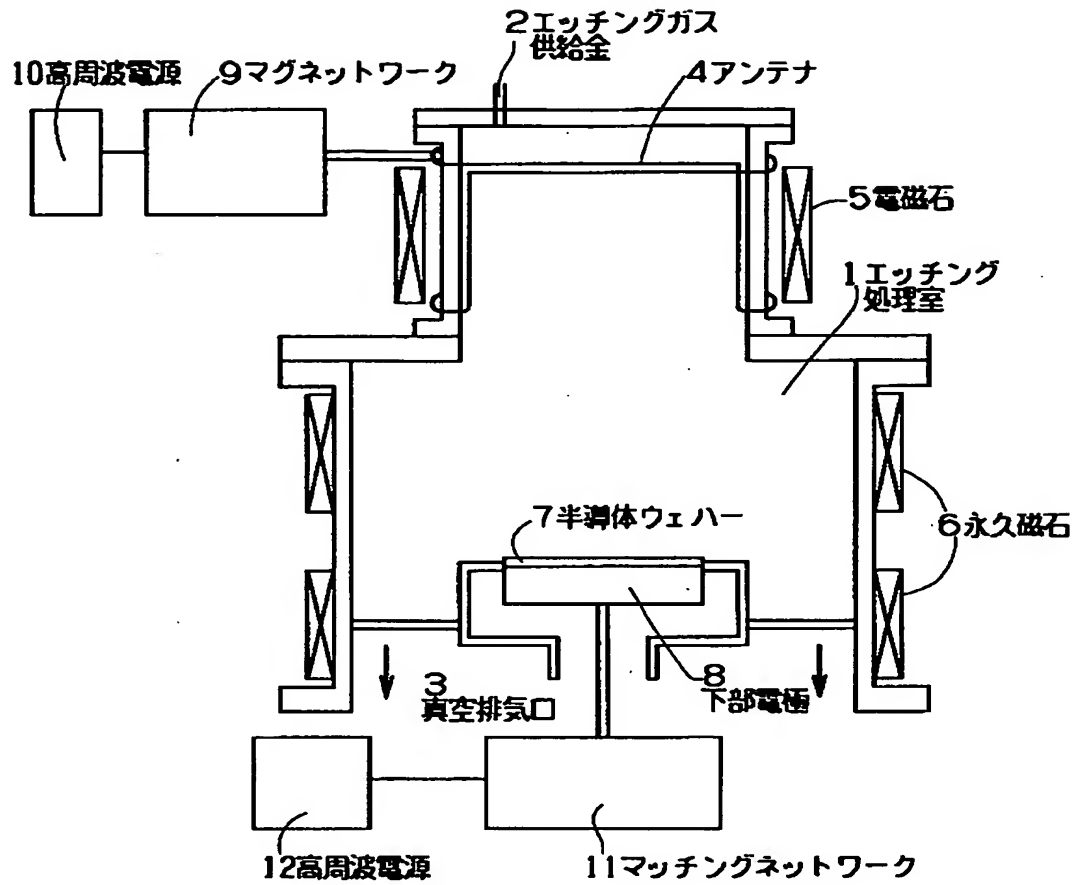
【図3】



【図4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ガス放出性が抑制・防止されながら、一方では、表面に付着・堆積する異種物に対してすぐれたアンカー効果を呈し、薄膜形成装置において用いた場合、異物質粒子の剥離の生じがたいセラミックス部材、及びその製造方法の提供。

【解決手段】 この発明のセラミックス部材は、純度が95重量%以上の緻密質セラミックス基材の表面またはその近傍を構成する結晶粒子の表面に、その結晶粒子径より小さい径の複数の突起部が形成されているセラミックス部材である。

このような、セラミックス部材は、純度が95重量%以上で、理論密度の90%を超える緻密質セラミックス基材の表面を酸性エッチング液中で侵食処理することにより、基材の表面またはその近傍に存在するセラミックス粒子の表面に複数の突起状部分を形成することによって製造することができる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-033102
受付番号	50100181691
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成13年 2月13日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成13年 2月 9日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000221122]

1. 変更年月日 1999年 9月 8日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都新宿区西新宿七丁目5番25号  
氏 名 東芝セラミックス株式会社